

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-083267

(43)Date of publication of application : 26.04.1986

(51)Int.Cl.

C09D 11/00  
D06P 5/00  
// B41J 3/04

(21)Application number : 59-204103

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 01.10.1984

(72)Inventor : HANDA NOBUYOSHI  
MASUDA YUTAKA  
NAKAMURA TERUO

(54) INK COMPOSITION FOR INK JET DYEING AND DYEING METHOD USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent formation of a smudge during dyeing, by incorporating a water-soluble or water-dispersible polymer having-SO<sub>3</sub>M group (wherein M is a monovalent metal or H) in an ink compsn. for ink jet dyeing contg. water as the main medium.

CONSTITUTION: A water-soluble or dispersible polymer such as a polyester resin copolymerized with sulfoisophthalic acid of MW of about 2,000W100,000 having -SO<sub>3</sub>M group is incorporated in an ink contg. water as the main medium, to prepare the purpose ink compsn. for ink jet dyein. After a substrate such as textile of polyester fiber is pretreated with a compd. which cause gelatin of polymers, such as CaCl<sub>2</sub> or BaCl<sub>2</sub>, it is dyed by an ink jet method. Thus it is possible to cause gelation of the polymer contained in the ink on the substrate and to carryout dyeing without formation of any smudge.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-83267

⑬ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和61年(1986)4月26日
C 09 D 11/00	1 0 1	6770-4J	
D 06 P 5/00	1 1 1	8018-4H	
// B 41 J 3/04	1 0 1	8302-2C	審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット用インク組成物およびそれを用いた染色法

⑯ 特 願 昭59-204103

⑰ 出 願 昭59(1984)10月1日

⑱ 発 明 者	半 田 信 義	大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
⑲ 発 明 者	増 田 豊	大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
⑳ 発 明 者	中 村 暉 夫	大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
㉑ 出 願 人	東 レ 株 式 会 社	東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット用インク組成物およびそれを用いた染色法

2. 特許請求の範囲

(1) 水を主媒体とするインクに、 $-SO_3M$ 基 (Mは1価の金属または $NH_4$ をいう)を有する水溶性または水分散性高分子化合物を含有することを特徴とする、インクジェット用インク組成物。

(2) (1)項記載のインク組成物を用いてインクジェット染色するに際し、該インクをゲル化せしめる化合物で前処理された基材を用いることを特徴とするインクジェット染色法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はインクジェット方式で図柄を表現するに際し、尖鋭かつ鮮明なプリント図柄を付与するインク組成物およびそれを用いた染色法である。

(従来の技術)

従来、繊維構造物に染色する方法として、スク

リーン染色法、ローラー染色法、ロータリー染色法、転写染色法が一般的である。この染色法はいずれも、製版工程が必要であり、生産までに多大な労力と準備期間を要すること、更にはファッション性が多様化している今日、多品種少量生産が望まれるが、これらの方法は即時プリント性に著しく欠ける。それを改善するため、最近紙への記録・印刷分野で開発が進んでいる、無版で印刷できるインクジェット記録が注目され始めている。この方法は紙が主体であり、繊維構造物に利用した場合の主な問題点は滲みである。繊維構造物は紙ほどの吸水性がなく、しかも、繊維組織による方向性や空隙を有するため、インクの滲みが大きく、鮮明な図柄が得られないという欠点を有する。

かかる欠点を改善する方法として、インクジェット記録用シートにおいては、特開昭59-78885ではマグネシウム又はカルシウムのハロゲン化合物での前処理、特開昭59-95186ではポリビニールピロリドン、ポリビニールアルコールでの前処理が開示されており、記録用シートで

はほぼ満足されている。しかし、この方法を繊維構造物に適用しても、滲み防止効果は少なく、十分とは言えない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明はインクジェット方式による染色において、滲みがなく、尖鋭かつ鮮明なプリント図柄を付与するものである。

(問題点を解決するための手段)

(1) 水を主媒体とするインクに、 $-SO_3M$ 基(Mは1価の金属または $NH_4$ をいう)を有する水溶性または水分散性高分子化合物を含有することを特徴とする、インクジェット用インク組成物。

(2) (1)項記載のインク組成物を用いてインクジェット染色するに際し、該インクをゲル化せしめる化合物で前処理された基材を用いることを特徴とするインクジェット染色法。

本発明の特徴は基材のインクジェット染色において、致命的な欠点とされていた図柄の滲みを効果的に防止する点にある。更に広範囲な基材においても、優れた滲み防止効果を発揮するものである。

- 3 -

ト法は、数多くの方法が考案され、これらの方法の主なものを、インク小滴の発生方法で分類すると3種の方法があり、本発明では、これらを含めどの方法にも適用されるものである。第1の方法は、圧電素子の力だけでインク小滴を必要に応じてオリフィスから噴出させる圧力パルス型(オンデマンド型)である。第2の方法は、加圧したインクを細孔からジェット状に噴出させ、これに振動を加えて小滴に分裂させると同時に電荷を与えて、これを制御する加圧振動型である。第3の方法は、前述の第2の方法が加圧したインクを細孔から噴出させるのに対して、インクを静電引力によりノズルから引き出す静電加速型である。最近、高速化をはかるために、バブルジェットやスリットジェットの開発検討が進められている。

本発明の骨子は基材上でインクをゲル化させ、滲み防止を計るものであり、そのためにはゲル化可能な特定の化合物を含有するインク組成物および、ゲル化せしめる特定のゲル化剤による基材の前処理が必要になる。すなわち、ゲル化可能な特

- 5 -

る。

本発明者らは、インクジェット染色における基材の滲みについて検討したところ、特定のインク組成物と特定の化合物で前処理された基材の両者を組み合わせることにより、滲み防止効果が極めて優れていることを究明し、鮮明な図柄を得ることを見出した。

すなわち、本発明はインクを基材上で瞬間的にゲル化させ、滲み防止を計るものである。ここでいうゲル化とは低粘度のインクが高粘度になり、流動性を失うことを意味するものである。

本発明でいう基材とは繊維構造物、フィルム、紙等であり、特に繊維構造物、すなわち、天然繊維、合成繊維からなる繊維物、不織布、フェルトに有効である。

本発明でいうインクジェット法とは、近年非接触の記録・印字を行なうため30~500μmのノズルから噴射するインクを制御することによる印字装置が開発されており、これを基材の図柄を形成する染色に応用するものを指す。インクジェッ

- 4 -

定の化合物とは $-SO_3M$ 基を有する水溶性または水分散性高分子化合物である。

ここでいう $-SO_3M$ 基を有する水溶性または水分散性高分子化合物とは $-SO_3M$ 基を有し、分子量が2,000~100,000のものをいう。分子量が2,000以下の化合物、すなわち一般的なアニオン界面活性剤はゲル化力が低く、逆に100,000以上の化合物は製造上困難であり、分子量としては、2,000~100,000、好ましくは4,000~40,000に限定される。例えばスルホイソフタル酸が共重合されたポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂あるいはスルホン酸基を有するビニルモノマーが共重合されたポリアクリル系樹脂であり、樹脂自身が水溶性ないし水分散性の性質を有するものであるが、これに限定されるものではない。かかる樹脂の中でもポリエステル系樹脂が、接着性、染料との共存下での安定性、ゲル化性、風合面で好ましい。特に水分散性ポリエステル系樹脂は低粘度でゲル化する性質を有するので、インクジェッ

- 6 -

ト染色に最も好適である。

水溶性または水分散性ポリエステル系樹脂とは、酸成分としてジカルボン酸、アルコール成分としてジオールを主成分とする。第三成分としては $-SO_3M$ を含有する二官能性単量体である。二官能性単量体成分として $-SO_3M$ 基を含有するジカルボン酸（又はその誘導体）又は $-SO_3M$ 基を含有するジオールのいずれであっても良い。特に二官能性単量体がスルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、スルホフタル酸又は4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸のナトリウム塩が良好である。非常に好適な単量体は5-ソフオスルホイソフタル酸、又はその誘導体、例えばソフオスルホジメチルイソフタレートである。

$-SO_3M$ 基を有する二官能性単量体が酸又はその誘導体である場合、ポリエステルは全酸含有に基づいて、少なくとも約6モル%単量体を含有することが必要である。また、二官能性単量体がジオールである場合、ポリエステルは全ジオール

- 7 -

料、カチオン染料等がある。一方、水不溶性染料には分散染料、遷移染料、顔料等が一般的である。要は $-SO_3M$ 基を有する水溶性または水分散性高分子化合物と共存下で安定性がよい染料、顔料群が全て利用できる。無着色の機能性薬剤とは、制電剤、SR剤、離脱剤、撥水・撥油剤、吸水剤が一般的であるが、これらに限定されるものでない。

本発明のインク組成は、

- ① 水を主媒体とする着色インク（無色も含む）
- ②  $-SO_3M$ 基を有する水溶性または水分散性高分子化合物

を主成分とするが、それ以外に物性調整剤（粘度、表面張力、電導度、PHなどの調整）、防曇剤、殺菌剤、酸素吸収剤、キレート化剤等を適宜添加された組成物であってもよい。

本発明は前述したインク組成物、すなわち $-SO_3M$ 基を有する化合物を基材上でゲル化させ、曇り防止を計る。

そのために、あらかじめ基材をゲル化剤で前処

- 9 -

含有に基づいて、少なくとも6モル%の単量体を含有する必要がある。

本発明でいう $-SO_3M$ 基のMは1価の金属または $NH_4$ であり、かかる金属としては、例えばNa, K, Li等である。 $-SO_3M$ 基の個数は1分子中に2個以上有するものが特に好ましい。

$-SO_3M$ 基を含む化合物のインクへの含有率（%）は使用する基材、前処理の濃度、インク粘度等と異なるが、固形分として1~30%、好ましくは3~15%が良い。

本発明でいう水を主媒体とするとは、水の組成が20~95%の範囲のものであり、ゲル化性および染料の安定性より30~70%が最も好ましい。

また、本発明でいうインクとは水（20~95%）に溶解もしくは分散可能な着色されたないしは、実質的に無着色の機能性薬剤が含有されたインクである。即ち、水で溶解可能な水溶性染料および水で分散可能な水不溶性染料を指す。

水溶性染料には酸性染料、直接染料、反応性染

- 8 -

料する必要がある。ゲル化剤とはインク中の $-SO_3M$ 基含有化合物をイオン交換反応により、水溶性を不溶性（ゲル化）に変化されるものである。従って、ここでのゲル化剤とは金属塩およびカチオン系化合物で代表される。金属塩とは1価または2価以上の多価金属塩であり、好ましくは2価以上の水溶性塩、特に好ましくは2価のMg, Ca, Ba等のハロゲン化物などの水溶性塩類の中から、少なくとも1種で前処理されたものである。カチオン系化合物としては、ポリカチオン即ち第4級アンモニウム塩の重合体である。本発明のゲル化剤はこれに限定されるものではなく、膜インクがゲル化可能なものは全て含まれる。

前処理の濃度は使用する基材、曇りの程度により異なるが、0.5~200g/l、好ましくは5~50g/lである。付与方法は浸漬法、パッド法、コーティング法、スプレー法、インクジェット法等いずれでも良い。

本発明のインク組成物および金属塩で処理された基材を用いて、インクジェットで被膜が付与さ

- 10 -

れた後は繊維構造物、フィルム等であれば乾熱、湿熱による発色(固着)処理を行なう。その後、堅牢度向上、風合向上を目的としたソーピング工程を組み入れても良い。

(実施例)

実施例 1

ポリエステル繊維から成る強撚織物(組成:パレス)を用い、下記に示すゲル化剤で前処理し(1)、前処理された織物を分散染料インク(2)で、インクジェット染色(3)を行なった。(1)、(2)、(3)の条件は

(1) ゲル化剤による前処理

① 塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  
10、20、50g/l

② 塩化バリウム( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  
10、20、50g/l

パッド(絞り率30%)、乾燥(100℃×5分)の条件で前処理された織物を準備した。

(2) 分散染料インク組成

本発明の-SO<sub>3</sub>M含有インク(インクB)と比較用のインク(インクA)の2種を作成した。

- 11 -

インクA インクB  
Terasil Red X-2G 10% 10%  
liquid

(チバ・ガイギー製:分散染料)

プロピレングリコール 20 20

水分散性ポリエステルホ ー 20

(30%)

水 70 50  
100 100

粘度:インクA=5.0、インクB=6.0cp。

\*水分散性ポリエステルの組成

イソフタル酸 90モル%

スルホイソフタル酸ナトリウム 10モル%

ジエチレングリコール 100モル%

からなる分子量約1万のコポリマ

(3) インクジェット染色

インクジェット方式:オンデマンド型

ノズル径:60μ

ノズルと織物の距離:1mm

印加電圧:40V

- 12 -

インクジェットでインクを付与せしめた後、過熱水蒸気(180℃)で10分間固着処理を行ない、次いで還元洗浄を施した。

染色品のドット径および滲みを判定し、結果を第1表に示した。

第 1 表

物性とインク組成 布帛の前処理		1) ドット径(μ)		2) 滲み		備考
		インクA	インクB	インクA	インクB	
前処理無し		600	550	×	×	比較用 布帛
塩化カルシウム $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{O}$	10g/l	500	300	×	○	本発明 (前処理 布帛)
	20 "	500	250	×	◎	
	50 "	400	200	×	◎	
塩化バリウム $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{O}$	10 "	500	250	×	◎	
	20 "	400	200	×	◎	
	50 "	400	150	×	◎	

1) ドット径は直径を示し、顕微鏡観察により求めた。

2) 滲みは図柄の線綫を肉眼判定した。

本発明の-SO<sub>3</sub>Mを有する高分子化合物を含むインクを用い、しかも金属塩で前処理された繊維物はドット径が小さく、滲みもない。反面、比較用のインクを用いたものは、金属塩で前処理された繊維物でも滲み防止効果がない。即ち、インク繊維物でゲル化せしめた本発明のみ、滲み防止効果が顕著であり、鮮明な図柄が得られた。

## 実施例 2

本発明のゲル化法が広範囲な繊維物に適用可能かどうか調べるため、滲みの異なるポリエステル繊維物について、実施例 1 とほぼ同様な処理を施した。即ち、

(1) ゲル化剤による前処理（実施例 1 と同一条件）

(1)-イ：塩化カルシウム 20g/l

(1)-ロ：塩化バリウム 20g/l

(2) 分散染料のインク組成

インク B（水分散性ポリエステル含有インク）  
インクジェット条件および固着処理は実施例 1 と同一で処理した。各種滲み性の異なる繊維物についてドット径を顕微鏡で観察し、結果を第 2 表に

- 15 -

第 2 表

ドット径 前処理の有無	ドット径(μ)					備考
	パレス (FY)	タフタ (FY)	トロピカル (SF)	ピエラ (SF)	トリコット (FY・K)	
無し (ブランク)	550	900	700	800	850	比較用
前処理 塩化カルシウム CaCl <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O (20g/l)	250	300	260	280	290	本発明法
前処理 塩化バリウム BaCl <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O (20g/l)	200	270	240	250	270	本発明法

FY：フィラメント繊維物、 SF：スパン繊維物、  
FY・K：フィラメント繊維物

-17-

示した。

滲みの最も大きいタフタやトリコットにおいても、本発明法のゲル化により、ドット径（直径）は約 1/3 に減少できる。ドット径が 1/3 になると面積換算では 1/9 であり、本発明は機織な図柄が得られた。

- 16 -

## 実施例 3

繊維物から成る和装用チリメンを用い、下記に示すゲル化剤で前処理(1)、前処理された繊維物を酸性染料インク(2)でインクジェット染色(3)を行なった。(1)、(2)、(3)の条件は、

(1) ゲル化剤前処理（実施例 1 と同一条件）

塩化カルシウム 50g/l  
(CaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O)

(2) 酸性染料インク組成物

	インク C	インク D
Kayacyl Sky Blue R	2 %	2 %
(日本化薬社製；酸性染料原体)		
グリセリン	20 %	20 %
グリソルブ AOX	5 %	5 %
(明成化成)		
水分散性ポリエステル*	10 %	40 %
(25 %)		
水	6.3 %	3.3 %
	100 %	100 %

粘度：インク C - 6.5、インク D - 7.0 cp。

- 18 -

## \*水分散性ポリエステル組成

イソフタル酸	50 モル%
テレフタル酸	25 "
ヘキサヒドロイソフタル酸	15 "
スルホイソフタル酸ナトリウム	10 "
ジエチレングリコール	100 "
からなる分子量約7000のコポリマ	

## (3) インクジェット染色

## 実施例1と同一

インクジェットでインクを付与せしめた後、飽和蒸気中(100℃)で30分間固着処理を行なった。染色品のドット径を測定し、その結果を第3表に示した。水溶性染料(酸性染料)においても、分散染料(実施例1、2)同様、しみ防止効果を有し、鮮明な図柄が得られた。

第 3 表

インク組成 布帛の前処理	ドット径(μ)		備考
	インク C	インク D	
無し (ブランク)	850	850	比較用
前処理 (塩化カルシウム)	300	200	本発明法

## (本発明の効果)

本発明によりインクジェット用基材はインクしみもなく染色されるので、図柄が繊細かつ鮮明な高級柄を付与することが出来る。特に通常染みの大きい、繊維織造物の布帛に対し、優れた効果を発揮する。

特許出願人 東レ株式会社

昭 61.12.16 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和59年特許願第 204103 号(特開 昭  
61-83267 号, 昭和 61 年 4 月 26 日  
発行 公開特許公報 61-833 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 3 )

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C09D 11/00	101	7016-4J
D06P 5/00	111	7118-4H
// B41J 3/04	101	8302-2C

手 続 補 正 書

昭和 61. 9. 19 年 月 日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事 件 の 表 示

昭和59年特許願第204103号

2. 発 明 の 名 称

インクジェット用インク組成物およびそれを用いた染色法

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

名 称 (315) 東 レ 株 式 会 社

代表取締役社長 伊 藤 昌 壽

4. 補正命令の日付

自発

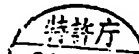
5. 補正により増加する発明の数

なし

6. 補 正 の 対 象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補 正 の 内 容



(1) 本願明細書第4頁第10行の「低粘度... 失うこと」を意味するものである」を次のように補正する。

「インクが特定な化合物で前処理された布帛と接触すると、布帛上でインクが凝集や増粘を起こし、流動性を失うことを意味するものである。このゲル化現象は使用される～SO<sub>3</sub>M基含有高分子化合物の種類および染料により異なるが、インク系全体がゲル化される場合と、インク成分の着色材(機能性薬剤を含む)だけがゲル化され、水はゲル化されず、2層に分離する場合がある」

(2) 同書第9頁第7～8行の「限定されるものでない。」の後に次の文章を挿入する。

「特に好ましくは水と染料料が分離し易い、水不溶性染料料である。」

(3) 同書第9頁第12行の次行に次の文章を挿入する。

「③ グリコール類などの乾燥防止剤」

(4) 同書第14頁第1表の「布帛の前処理」欄の「CaC・2O」ならびに「BaC・2O」をそれぞれ「CaC・H<sub>2</sub>O」「BaC・H<sub>2</sub>O」と補正する。

(5) 同証第5～6行の「インク織物で」を「インクを織物上で」と補正する。